

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-047549

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

B32B 15/04
B32B 7/02
G02B 1/11
G02B 1/10
G09F 9/00
H01B 5/14
H01Q 17/00
H05K 9/00

(21)Application number : 11-223190

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 06.08.1999

(72)Inventor : ASAKAWA YUKINORI

KOYAMA MASATO

KIKKAI MASAOKI

SUZUKI AKIRA

NAKAJIMA AKIYOSHI

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive film of superior durability and electromagnetic wave shielding properties.

SOLUTION: A transparent conductive film is formed of a high reflectance transparent thin layer B composed of a metal oxide or a metal sulfide and a metal thin layer C containing at least a silver laminated together repeatedly by 3-5 times by using the B/C as the repeating unit, and another high reflectance transparent thin film layer B is formed on a laminate thus formed, all of which are formed on one main face of a transparent base A, and the abundance ratio between hydrogen atoms and metal atoms in the high reflectance transparent thin film layer B [the number of hydrogen atoms (H)/the number of metal atoms (M)] is 0.05-0.45.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-47549
(P2001-47549A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 3 2 B 15/04		B 3 2 B 15/04	Z 2 K 0 0 9
7/02	1 0 4	7/02	1 0 4 4 F 1 0 0
G 0 2 B 1/11		C 0 9 F 9/00	3 0 9 A 5 E 3 2 1
1/10		H 0 1 B 5/14	A 5 G 3 0 7
G 0 9 F 9/00	3 0 9	H 0 1 Q 17/00	5 G 4 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-223190

(22) 出願日 平成11年8月6日 (1999.8.6)

(71) 出願人 000003887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 浅川 幸紀

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井化学株式会社内

(72) 発明者 小山 正人

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100078247

弁理士 最上 正太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐久性及び電磁波遮蔽性を有する透明導電性フィルムを提供する。

【解決手段】 透明基体 (A) の一方の主面上に金属酸化物または金属硫化物から形成された高屈折率透明薄膜層 (B)、及び少なくとも銀を含む金属薄膜層 (C) から形成された透明導電層が (B) / (C) を繰り返し単位として3〜5回繰り返し積層され、さらにその上に高屈折率透明薄膜層 (B) が形成された透明導電性フィルムであって、高屈折率透明薄膜層 (B) 中の水素原子と金属原子の存在比〔水素原子数 (H) / 金属原子数 (M)〕が0.05〜0.45であることを特徴とする透明導電性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基体(A)の一方の主面上に金属酸化物または金属硫化物から形成された高屈折率透明薄膜層(B)、及び少なくとも銀を含む金属薄膜層(C)から形成された透明導電層が(B)/(C)を繰り返す単位として3〜5回繰り返し積層され、さらにその上に高屈折率透明薄膜層(B)が形成された透明導電性フィルムであって、高屈折率透明薄膜層(B)中の酸素原子と金属原子の存在比〔酸素原子数(H)/金属原子数(M)〕が0.05〜0.45であることを特徴とする透明導電性フィルム。

【請求項2】 透明基体(A)が、厚みが25〜250 μ m、全光線透過率が少なくとも70%の透明プラスチックフィルムであることを特徴とする請求項1記載の透明導電性フィルム。

【請求項3】 高屈折率透明薄膜層(B)の金属酸化物が酸化インジウム、酸化インジウム-錫、および酸化錫の中から選ばれた少なくとも1種の酸化物であることを特徴とする請求項1記載の透明導電性フィルム。

【請求項4】 高屈折率透明薄膜層(B)中の酸素原子と金属原子の存在比〔酸素原子数(H)/金属原子数(M)〕が0.1〜0.2であることを特徴とする請求項1記載の透明導電性フィルム。

【請求項5】 高屈折率透明薄膜層(B)の厚みが5〜200nmであることを特徴とする請求項1記載の透明導電性フィルム。

【請求項6】 金属薄膜層(C)の厚みが4〜30nmであることを特徴とする請求項1記載の透明導電性フィルム。

【請求項7】 透明導電性フィルムの厚みが25〜250 μ m、表面抵抗率が0.5〜8 Ω /□であることを特徴とする請求項1記載の透明導電性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電性フィルムに関する。詳しくは、プラズマディスプレイ(PDP)、ブラウン管(CRT)、液晶表示装置(LCD)等の表示装置から発生する電磁波を効率良く低減させる電磁波フィルターとして好適に用い得る透明導電性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年の社会情勢にみられる高度情報化に伴い、マン・マシンインタフェースの役割を担う表示装置の重要性も高まっている。その中でテレビジョン用、パーソナルコンピュータ用、駅や空港などの案内表示用、その他各種の情報提供用に用いられている大画面表示装置にも高画質化、高効率化、薄型化が要求されている。

【0003】現在、次世代大画面フラットパネルディスプレイの代表候補の1つとして、プラズマディスプレイ

パネル(以下、PDP)が注目されるようになり、また、すでに一部が市場に出始めている。しかしながら、PDPにはその原理上の問題から強度の漏洩電磁界を発生するという問題点を有している。漏洩電磁界は他の電気・電子機器等の誤作動、通信障害などを引き起こし、最近では人体に対する影響も懸念されている。特にPDP装置からは、そのプラズマ中の励起原子から発生する近赤外線光がコードレスフォン、リモコン等の電子機器に作用してしまう。

【0004】そのため、一般的にディスプレイ装置、特にPDPには、漏洩電磁界および近赤外光をシールドするためのフィルター(以下、電磁波フィルター)が用いられている。一般的な電磁波フィルターの構成は、支持板の片面に電磁波シールド層を形成し、支持板の他の片面および電磁波シールド層が形成されたフィルム表面に反射防止層が形成されたものが挙げられる。これらの部材を貼り合わせ、塗布等の手法で組み合わせてPDP光学フィルターとして用いている。

【0005】電磁波フィルターの近赤外線および電磁界のシールド材料としては現在のところ大きく分けて①アースした金属メッシュ、または、合成樹脂または金属繊維のメッシュに金属を被覆したものと、近赤外線を吸収する色素とを組み合わせたものと、②アースした酸化インジウム-錫(ITO)に代表される透明導電性薄膜と(場合によっては)近赤外線を吸収する色素とを組み合わせたものがある。

【0006】①の例としては、特開平9-330667号公報には、透明樹脂板上に導電性ペーストをメッシュ状に塗布乾燥させて作成した電磁波シールド板がある。②の透明導電性薄膜を基体上に形成した例としては、特開平10-73719号公報などに記載された、透明高分子フィルムの一方の主面上に、高屈折率透明薄膜層(B)、金属薄膜層(C)が順次、(B)/(C)を繰り返す単位として4回以上繰り返し積層され、さらにその上に高屈折率透明薄膜層(B)、透明樹脂層が形成された調光フィルムが貼り合わされたディスプレイ用光学フィルターが挙げられる。これらの電磁波フィルターを用いると効率良くPDP(匡体)から発生する電磁波、および近赤外線をシールドすることが可能となる。特に後者の例では、電磁波シールド層として透明導電性薄膜を使用しており、前者と比較してメッシュによる遮光部分の発生やモフレの発生がない。これらの電磁波シールド層自体は、機械的強度が充分ではないためにガラス板やプラスチック板などの支持板とともに用いられる。

【0007】また、この中で、ITO等の金属酸化物に代表される高屈折率薄膜層と銀を主成分とする金属薄膜層とを積層したものは、透明性が高く、表面抵抗率が低く、良好な電磁波シールド機能を有するために好ましく用いることができる。しかしながら、この高屈折率薄膜層と金属薄膜層とを積層した基体の場合、I)主に銀層

の劣化による反射性欠陥の発生、および、I I) 表面抵抗値が金属メッシュと比較して一桁以上高いため、電磁波シールド能が充分でないなどの問題が発生していた。

【0008】この問題を解決するためさまざまな検討が試されてきたが、十分な効果が得られなかった。上記 I) を解決するため、例えば、特公昭59-44993号公報に示されるように、銀薄膜層を銀-金薄膜層とすることで銀層の劣化を改善することができた。しかし、この場合、銀-金合金の抵抗率が銀よりも高いために表面抵抗率が高くなり、上記 I) I I) を両立させることはできなかった。

【0009】一方、上記 I I) の問題を解決するため、本発明者らは特開平10-73718号公報において高屈折率透明薄膜層と金属薄膜層の積層体からなる透明導電層において各金属薄膜層を薄くし、積層の繰り返し回数を増やすことにより透明性を維持したまま、更に抵抗率を低下させることができることを提案していた。しかし、金属薄膜層として銀を用いた場合、銀層の劣化の問題は解決できていないままであった。また、同公報において、透明導電層の周端部を保護することにより銀層の劣化を防止できることを提案していたが、周端部を保護することにより銀層の劣化の大部分を抑えることはできなかったものの充分でなく、周端部以外から発生する劣化の問題が残った。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、従来の技術では解決することの困難であった、優れた耐久性及び電磁波シールド性を有し、電磁波シールド用フィルターとして好適に使用し得る透明導電性フィルムを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、透明導電層の銀層の劣化は、外気と接触する表面から起こり、内部へ向かって進行すること、その進行の度合は高屈折率透明薄膜層の構造、特に高屈折率透明薄膜層の水素原子の含有量により大きく異なることを見出し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明は、透明基体(A)の一方の主面上に金属酸化物または金属硫化物から形成された高屈折率透明薄膜層(B)、及び少なくとも銀を含む金属薄膜層(C)から形成された透明導電層が(B)/(C)を繰り返し単位として3〜5回繰り返し積層され、さらにその上に高屈折率透明薄膜層(B)が形成された透明導電性フィルムであって、高屈折率透明薄膜層(B)中の水素原子と金属原子の存在比〔水素原子数(H)/金属原子数(M)〕が0.05〜0.45であることを特徴とする透明導電性フィルムである。

【0013】本発明に係わる透明導電性フィルムの好ましい態様として、高屈折率透明薄膜層(B)中の水素原

子と金属原子の存在比〔水素原子数(H)/金属原子数(M)〕が0.1〜0.2である前記透明導電性フィルムが挙げられる。また、高屈折率透明薄膜層(B)の金属酸化物が酸化インジウム、酸化インジウム-錫、および酸化錫の中から選ばれた少なくとも1種の酸化物である前記透明導電性フィルムが挙げられる。

【0014】本発明に係わる透明導電性フィルムは、電磁波シールド能が高く、しかも耐環境性に優れる。そのため、プラズマディスプレイ(PDP)、ブラウン管(CRT)、液晶表示装置(LCD)等のディスプレイの電磁波シールド用フィルターとして好適に使用することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の透明導電性フィルムは、透明基体(A)の一方の主面上に、金属酸化物または金属硫化物により形成される高屈折率透明薄膜層(B)、及び少なくとも銀を含む金属薄膜層(C)から形成された透明導電性薄膜層を(B)/(C)を繰り返し単位として3〜5回繰り返し積層し、更に、その最上層に高屈折率透明薄膜層(B)を積層することにより製造される。

【0016】本発明に用いる透明基体としては、透明プラスチックフィルムが例示される。透明プラスチックフィルムは、透明であれば特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリイミド等のホモポリマー、およびこれらの樹脂のモノマーと共重合可能なモノマーとのコポリマーからなる高分子フィルムが挙げられる。

【0017】透明プラスチックフィルムの形成法としては、溶融押し出し法、キャスト法、カレンダー法等、公知のプラスチックフィルムの製造法を用いることが可能である。また、後述するように透明導電性フィルムは透過色・反射色ともに好ましくない色である場合がある。その際の色の補正を目的として透明プラスチックフィルムを着色することも可能である。着色の方法としては、前記プラスチックフィルムを形成する際に色素と前もって混合してからフィルム化する方法、樹脂中に色素を分散させインキ化し、塗布乾燥させる方法、着色したプラスチックフィルムを貼り合わせる方法等が挙げられる。

【0018】透明プラスチックフィルムの全光線透過率は、70%以上であることが好ましく、75%以上であることが更に好ましく、80%以上であることが最も好ましい。これらの透明プラスチックフィルムの全光線透過率は92%を超えることは一般的にはない。ただし、反射防止層などを形成して光線透過率を上げることにより上記の値を超えることは可能である。また、透明プラスチックフィルムの厚みは、ハンドリング性の観点から

25～250 μ mが好ましい。

【0019】更に、透明導電層との密着性を向上させることを目的として、透明導電層を形成する面に、例えば、水性ポリウレタン系、シリコン系コート剤等の密着性を向上させるための下地層を形成することも可能である。

【0020】透明導電性フィルムは、メッシュの場合と異なり、電磁波シールド面全体を覆っており、ディスプレイの表示分解能を落とすことがない。また、近赤外線反射能も兼ね備えており、更にロール状での加工が可能であるなど多くの優れた特徴を有しており、本発明の目的に良く合致する。

【0021】透明導電層の形成は、透明プラスチックフィルムの片面上に形成することが好ましい。両面上に形成すると透明導電層のアースが困難となり好ましくない。本発明に用いる透明導電層としては、透明性が高く、電磁波シールド能は表面抵抗に比例するため、低抵抗率の高屈折率薄膜層(B)と金属薄膜層(C)とから形成することが好ましい。一般的に透明導電性薄膜として知られている酸化インジウム-錫(ITO)や酸化亜鉛(ZnO)などの金属酸化物系透明導電性薄膜層単独の場合、表面抵抗値を下げるためには薄膜層を厚くする必要があり、その場合、全光線透過率が大幅に低下し好ましくない。また、高屈折率透明薄膜層(B)と金属薄膜層(C)とは繰り返し積層することが好ましい。この場合、最表面層は、高屈折率透明薄膜層(B)であることが好ましい。最表面層が金属薄膜層(C)である場合、空気層もしくは樹脂層と金属層との間に直接反射する界面ができるため、光の反射が大きくなり、光線透過率が大幅に低下するために好ましくない。また、金属層が直接外気にさらされ金属層の劣化が進行し、この観点からも好ましくない。

【0022】透明プラスチックフィルムの方の主面上に、高屈折率透明薄膜層(B)、金属薄膜層(C)が順次、(B)/(C)を繰り返し単位として3～5回繰り返し積層され、さらにその上に高屈折率透明薄膜層(B)が形成されていることが好ましい。繰り返し回数が上記の範囲よりも多い場合には、各層の膜厚の誤差が全体の光学特性の精度に大きく影響を及ぼすようになり、しかも生産性が悪くなるために好ましくない。また、繰り返し積層の回数が少ないと有効に電磁波をシールドするためには各金属薄膜層の厚みを厚くしなくてはならない。その場合、反射強度が大きくなるため、全光線透過率が著しく低下し、要求される光学特性を達成することが困難となるため、好ましくない。

【0023】本発明で用いる透明導電性フィルムの表面抵抗率は0.5～8 Ω/\square であることが好ましい。0.7～4 Ω/\square であることが更に好ましい。表面抵抗率が上記の範囲内である場合、良好なシールド特性と光学特性とを両立することが可能となる。表面抵抗率が上記の

範囲よりも低い場合、電磁波シールド特性自身は良好であるものの、光線透過率が著しく低下するために好ましくない。また、表面抵抗率が上記の範囲よりも高い場合は、光学特性は良好になるものの、電磁波シールド特性が悪くなるために好ましくない。

【0024】上記透明導電性フィルムの全光線透過率は40%以上であることが好ましい。50%以上であることが更に好ましく、55%以上であることが最も好ましい。全光線透過率が上記の値よりも低い透明導電性フィルムを用いた電磁波フィルターをディスプレイに組み付けると画面が暗くなるために好ましくない。

【0025】本発明では透明導電層として、一部に金属薄膜層(C)を用いている。そのため、金属薄膜層(C)と透明屈折率薄膜層(B)との厚みを光学的に最適化しても金属薄膜層による光の吸収、反射を避けることはできない。従って、一般的には、本発明で用いる透明導電層の全光線透過率は80%を超えることはない。

【0026】本発明で用いる高屈折率透明薄膜層(B)としては、屈折率が1.8以上の材料により形成することが好ましい。このような高屈折率透明薄膜層(B)を形成しうる具体的な材料としては、インジウム、チタン、ジルコニウム、ビスマス、錫、亜鉛、アンチモン、タンタル、セリウム、ネオジム、ランタン、トリウム、マグネシウム、ガリウム等の酸化物、これらの酸化物の混合物、複合酸化物や硫化亜鉛等が挙げられる。これら酸化物あるいは硫化物は、金属と酸素、硫黄との間の化学量論的な組成にずれがあっても、光学特性を大きく変えない範囲にあれば差し支えない。これらの材料の中で、酸化インジウム、酸化インジウム-錫(ITO)、酸化錫は透明性が高く、屈折率が高いことに加えて、成膜速度が速く、金属薄膜層(C)との密着性が良好であることから好ましく用いることができる。

【0027】高屈折率透明薄膜層(B)の厚みは、要求する光学特性から求まるものであり、特に制限されるものではないが、各層の厚みは2～600nmが好ましい。5～200nmが更に好ましい。また、先にも述べたように高屈折率透明薄膜層(B)は、金属薄膜層(C)と繰り返し積層して用いるが、各高屈折率透明薄膜層(B)は同じ材料である必要はなく、また、同じ厚みである必要もない。高屈折率透明薄膜層(B)の成膜方法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト法、真空蒸着法、湿式塗工法など公知の手法を用いることができる。これらの内、スパッタリング法が最も好ましい。

【0028】上記の成膜方法によって得られる高屈折率透明薄膜層(B)の金属酸化物中の水素原子と金属原子の存在比〔(水素原子数(H))/金属原子数(M)]が0.05～0.45であることが好ましい。上記の範囲内で良好な電磁波シールド能、透明性、耐久性を得るためには、金属酸化物または金属硫化物から形成された高

屈折率透明薄膜層(B)中の水素原子と金属原子の存在比〔水素原子数(H)/金属原子数(M)〕が0.1~0.2であることが更に好ましい。上記の範囲で高屈折率透明薄膜層(B)の金属酸化物中に適切な量の水素を含有させることは、高屈折率透明薄膜層(B)の外的要因に対する安定性を上げ、塩素に代表される活性物質による銀層の劣化の進行を防止することになる。また上記の範囲以上の水素を添加することは、高屈折率透明薄膜層(B)の良好な透明度が得られない。

【0029】上記の成膜方法によって得られる高屈折率透明薄膜層(B)の金属酸化物中に水素原子を含有させるためには、例えば、スパッタリングガス中に水素ガス等の水素原子供給源を混合することが好ましい。また、所望の水素原子と金属原子の存在比を持つ金属酸化物を得るためには、スパッタリングガス中に水素ガス等の水素原子供給源を混合する混合比を制御することが好ましい。銀層の劣化を防止する高屈折率透明薄膜層(B)を得るためには、供給源に水素ガスをを用いた場合、スパッタリング主ガスに対する水素ガスの混合比を3~20体積%に保つことが好ましい。7~10体積%が更に好ましい。

【0030】金属薄膜層(C)の材料としては、銀金属単体もしくは銀を含む金属層であることが好ましい。銀はその表面抵抗率の低さ、赤外反射特性が良好なこと、高屈折率透明薄膜層(B)と積層した場合の可視光線透過特性が優れるために好ましく用いることができる。

【0031】高屈折率透明薄膜層(B)の場合と同じように各金属薄膜層(C)の厚みは、要求する光学特性と表面抵抗率から求まるものであり、また、各金属層の厚みは島状構造でないことが好ましいため4nm以上が好ましく、透明性の観点から30nm以下が好ましい。先にも述べたように、金属薄膜層(C)は高屈折率透明薄膜層(B)と繰り返し積層して用いるが、各金属薄膜層(C)は同じ材質である必要はなく、また、同じ厚みである必要もない。金属薄膜層の成膜方法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト法、真空蒸着法、湿式塗工法など公知の手法を用いることができる。これらの内、スパッタリング法が最も好ましい。

【0032】また、透明導電層は特に金属薄膜層(C)の劣化防止を目的として透明導電層の周端部を封止する事も可能である。例えば、トリアジンアミン系化合物、チオジプロピオン酸エステル系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物単独もしくはこれらの化合物を含む透明樹脂を前記の目的のために使用することが可能である。

【0033】このようにして得られた透明導電性フィルムは、一般的に可視光域に吸収を持つため好ましくない透過色、反射色を呈する場合がある。その補正を目的として前述した透明基体を着色する方法を用いることができる。

【0034】上記の如くして製造される、本発明に係わる透明導電性フィルムは、全光線透過率が40%以上であることが好ましい。50%以上であることが更に好ましく、60%以上が最も好ましい。全光線透過率が上記の値よりも低い場合、これを電磁波シールド用フィルターとして用いたときに、ディスプレイの画面が暗くなり好ましくない。また、本発明において用いる透明導電性薄膜には金属薄膜層が用いられているので全光線透過率が78%を超えることは一般的にはない。また、全体の厚みは25~250μm程度、表面抵抗率は0.5~8Ω/□程度である。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。なお、評価項目・評価方法に関しては以下のようにして行なった。

【0036】(1) 全光線透過率(%)

分光光度計〔(株)日立製、製品名: U-3500型〕を用いて、得られた各試料の任意の5点を測定し、その平均値を算出する。

【0037】(2) 表面抵抗率(Ω/□)

4探針式表面抵抗率測定装置〔三菱化学(株)製、製品名: ロレスタSP〕を用いて、得られた各試料の任意の10点を測定し、その平均値を算出する。

【0038】(3) 耐環境性(hr)

塩水中での反射性の欠陥の発生までの時間を測定する。塩水は、塩化ナトリウム(和光純薬製)1.8gを純水1000ml中に溶解させた溶液を用いた。得られた各試料を100mm×100mmに切り出し、23℃の前述の塩水中に保管し、0.1mm径の反射性の欠陥が発生するまでの時間を測定する。

【0039】(4) 水素原子含有量(at%)

①標準試料の作製

シリコンウエハー上に厚み1.3μmの酸化インジウム(ITO)膜を成膜する。圧力が0.01Paとなるように排気した後、スパッタリングガス流量(容積)比をアルゴンガス/酸素ガス/水素ガス: 92/5/3とし、全圧が0.5Paになるまで導入する。この状態でマグネトロンDCスパッタリング法により成膜する。

②昇温脱離ガス質量分析法(TDS-MS)による標準試料単位面積当たりの放出水素原子量の計測

昇温脱離ガス質量分析装置〔電子科学製、製品名: EMD-WA100S型〕を用いて測定する。試料ステージの昇温速度は60℃/min、試料ステージの昇温範囲は60~1100℃とする。

③触針式段差計による標準試料膜厚計測

触針式段差計〔スローン社製、製品名: Decktak 3030型〕を用いて成膜時にマスクされていた部分とマスクされていなかった部分の段差を計測する。

④前記②及び③の結果より、標準試料ITO膜中の水素平均濃度を算出する。

⑤2次イオン質量分析による標準試料のSIMS強度測定

4重極型2次イオン質量分析装置〔CAMECA/RIBER社製、製品名：MIQ-256型〕を用いて、次の条件により測定する。1次イオン種はCs⁺、1次イオン加速電圧5kV、1次イオン電流100nA、1次イオン入射角は垂線に対し60度とする。

⑥2次イオン質量分析による各試料の水素/インジウム強度比を測定する。

⑦前記④、⑤及び⑥の結果より水素原子含有量の算出
各試料の積層膜分子量、及び密度は、ITOの分子量：277.64、密度：7.18g/cm³として計算する。

【0040】実施例1

厚み75μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東洋紡績株式会社製、製品名：A-4100）の一方の主面上にPETフィルム側から酸化インジウム薄膜/銀薄膜/酸化インジウム薄膜/銀薄膜/酸化インジウム薄膜/銀薄膜/酸化インジウム薄膜の積層構造からなり、それぞれの厚みが40/10/80/10/80/10/40nmである透明導電性フィルムを得た。なお、酸化インジウム薄膜の形成は、ターゲットに酸化インジウムを用い、圧力が0.01Paとなるように排気した後、スパッタリングガス流量比をアルゴンガス/酸素ガス/水素ガス=92/5/3（体積比）とし、全圧が0.5Paになるまで導入した。この状態でマグネトロンDCスパッタリング法により成膜した。また、銀薄膜の形成は、ターゲットに銀を用い、圧力が0.01Paとなるように排気した後、全圧が0.5Paになるまでアルゴンガスを導入した。この状態でマグネトロンDCスパッタリング法により成膜した。得られた透明導電性フィルムの全光線透過率、表面抵抗率、耐環境性、及び、酸化インジウム層中の水素原子含有量を上記方法により測定した。得られた結果を〔表1〕にまとめた。

【0041】実施例2

酸化インジウム薄膜形成時のスパッタリングガス流量比をアルゴンガス/酸素ガス/水素ガス=88/5/7（容積比）とした以外は、実施例1と同様にして透明導電性フィルムを得た。得られた透明導電性フィルムの全光線透過率、表面抵抗率、耐環境性、及び、酸化インジウム層中の水素原子含有量を実施例1と同様にして測定した。結果を〔表1〕にあわせて示す。

【0042】実施例3

酸化インジウム薄膜形成時のスパッタリングガス流量比をアルゴンガス/酸素ガス/水素ガス=85/5/10（容積比）とした以外は、実施例1と同様にして透明導電性フィルムを得た。得られた透明導電性フィルムの全光線透過率、表面抵抗率、耐環境性、及び酸化インジウム層中の水素原子含有量を実施例1と同様にして測定した。結果を〔表1〕にあわせて示す。

【0043】比較例1

酸化インジウム薄膜形成時のスパッタリングガス流量比をアルゴンガス/酸素ガス/水素ガス=75/5/20（容積比）とした以外は、実施例1と同様にして透明導電性フィルムを得た。得られた透明導電性フィルムの全光線透過率、表面抵抗率、耐環境性、及び、酸化インジウム層中の水素原子含有量を実施例1と同様にして測定した。結果を〔表1〕にあわせて示す。

【0044】比較例2

酸化インジウム薄膜形成時のスパッタリングガス流量比をアルゴンガス/酸素ガス/水素ガス=95/5/0（容積比）とした以外は、実施例1と同様にして透明導電性フィルムを得た。得られた透明導電性フィルムの全光線透過率、表面抵抗率、耐環境性、及び、酸化インジウム層中の水素原子含有量を実施例1と同様にして測定した。結果を〔表1〕にあわせて示す。

【0045】

〔表1〕

	全光線透過率 (%)	表面抵抗率 (Ω/□)	水素含有量 (H/M比)	耐環境性 (h r)
実施例1	70.7	2.28	0.07	4
実施例2	71.3	2.28	0.14	6
実施例3	70.3	2.28	0.22	8
比較例1	65.3	2.47	0.46	12
比較例2	70.4	2.32	0.02	0.5

【0046】

【発明の効果】本発明に係わる透明導電性フィルムは、優れた耐久性及び電磁波遮蔽性を有する。従って、従来

のものでは不可能であった電磁波シールド能が高く、しかも耐環境性に優れた電磁波シールド用フィルターとして好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
H 0 1 B	5/14	H 0 5 K	9/00 V 5 J 0 2 0
H 0 1 Q	17/00	G 0 2 B	1/10 A
H 0 5 K	9/00		Z

(72)発明者	吉開 正彰	Fターム(参考)	2K009 BB14 BB24 CC03 CC14 DD03
	愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地		DD04 EE03
	三井化学株式会社内		4F100 AA09B AA09D AA17B AA17D
(72)発明者	鈴木 彰		AA28B AA28D AA33B AA33D
	愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地		AB01C AB01E AB24C AB24E
	三井化学株式会社内		AK01A AK42 AT00A BA05
(72)発明者	中島 明美		BA07 BA08 BA10A BA10D
	愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地		EH66 GB41 JA20 JA20A
	三井化学株式会社内		JA20B JA20C JA20D JA20E
			JD08 JG01 JG04 JL01 JM01E
			JM02B JM02C JM02D JN01
			JN01A JN01B JN01D JN18B
			JN18D YY00 YY00A YY00B
			YY00C YY00D YY00E
			5E321 AA04 BB23 BB25 GG05 GH01
			5G307 FA02 FB01 FB02 FB04 FC02
			FC10
			5G435 AA14 AA16 FF02 GG33 HH02
			HH12 KK07 LL04 LL08
			5J020 BD01 EA04 EA05 EA10